06

# Электростатический механизм сегнетоэлектрической неустойчивости

© П.И. Арсеев

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Москва, Россия

E-mail: ars@lpi.ru

Поступила в Редакцию 1 декабря 2024 г.
В окончательной редакции 26 января 2025 г.
Принята к публикации 28 января 2025 г.

Предложен микроскопический механизм сегнетоэлектрической неустойчивости, основанный на представлении о том, что в сегнетофазе основным состоянием системы должно стать состояние с ненулевым постоянным электрическим полем внутри кристалла. Показано, что этот подход может дать единое описание физического механизма для переходов, традиционно считавшихся переходами разного типа: „типа смещения“ и типа „порядок-беспорядок“. Зависимость свободной энергии от поляризации отличается от функционала Гизбурга–Ландау, хотя и обладает похожими свойствами и сводится к обычному функционалу Гинзбурга–Ландау вблизи температуры перехода.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектричество, фазовые переходы.

DOI: 10.61011/FTT.2025.02.59987.327

## 1. Введение

Исторически сложилось так, что сегнетоэлектричество рассматривалось как явление, практически полностью аналогичное ферромагнетизму. Эта аналогия приводила к тому, что основой теории являлось понятие локальной электрической поляризации (электрические диполи). Появление макроскопической поляризации трактовалось, как выстраивание существующих (или возникающих) в твердом теле электрических диполей в одном направлении [1–3]. Поэтому традиционно параметр порядка связывался с каким либо искажением решетки, смещением атомов. Теория базировалась на функционале Гинзбурга-Ландау (ГЛ) [4], в котором параметром порядка называлась поляризация системы, понимаемая как некоторая величина, связанная со смещением атомов кристалла.

В то же время существовало понимание и того факта, что ввести понятие локальной статической электрической поляризации в кристалле с точки зрения электродинамики не представляется возможным из-за неоднозначности ее определения, в отличие от явления магнетизма. Существовали попытки исправить положение, рассматривая не поляризацию, как таковую, а изменения поляризации при сегнетоэлектрическом переходе. Например, Р. Реста была сформулирована так называемая „современная теория сегнетоэлектричества“, в которой рассматривалось изменение поляризации и токи , протекающие по кристаллу в момент переключения в сегнетоэлектрическое состояние [5,6]. Эти вполне правильные рассуждения, однако, не давали ответ про физический механизм появления макроскопического поля. О сложившемся понимании физики сегнетоэлектриков сказано, например, в сборнике [7] и коротком обзоре [8].

Если связывать появление поляризации со структурными искажениями решетки, то приходится отвечать на вопрос, почему в некоторых случаях структурный переход сопровождается появлением сегнетоэлектричества, а в некоторых — нет. Представляется более логичным сразу использовать среднее поле внутри кристалла (то есть, поляризацию в прямом электродинамическом смысле) в качестве параметра порядка.

Мы обсуждаем здесь только собственные сегнетоэлектрики, параметр порядка которых представляется векторной величиной. Для объяснения и описания механизмов несобственных сегнетоэлектрических фазовых переходов с параметрами порядка более сложной структуры необходимо строить более сложное описание (см. главу 4 в книге [3]).

В настоящей статье предложен новый взгляд на причину появления сегнетоэлектрического состояния, основанный на представлении, что основной особенностью сегнетоэлектрика является то, что это материал, которому „выгодно“ в объеме находится в состоянии с некторым постоянным электрическим полем. В этом смысле конкретный механизм обеспечения этого поля зарядами на краях сегнетоэлектрика становится второстепенным. А основным вопросом является то, при каких условиях появление постоянного электрического поля внутри образца выгодно энергетически.

Можно представлять себе ситуацию, как появление неустойчивости в такой полной системе: образец сегнетоэлектрика в металлических обкладках, между которыми есть перенос заряда. Неустойчивость приводит к тому, что на обкладках спонтанно появляется заряд. Эта неустойчивость на другом языке может трактоваться, как появление расходимости в диэлектрической проницаемости. В разд. 5 о внешнем поле более детально говорится о связи полученных выражений с экспериментальной ситуацией.

Предложенный подход не противоречит теории ГЛ, феноменологической по своей сути, и всегда верной

вблизи температуры перехода. Однако, в нашем подходе мы стараемся дать ответ на вопрос о микроскопических причинах перехода и это позволяет расширить теорию ГЛ за пределы учета только первых членов разложения свободной энергии в ряд Тейлора по поляризации. Можно также заметить, что „современная теория“ сегнетоэлектричества дополняет представленный здесь подход, описывая те токи, которые появятся внутри образца при переносе заряда с одного края образца на другой для того, чтобы в образце появилось постоянное поле.

Описание макроскопических деталей поведения сегнетоэлектриков, физики, связанной с разбиением на домены, и т. д. является независимой задачей, за десятилетия в этой области сложилась связная картина многих явлений. Представляется, однако, что новый взгляд на микроскопическую неустойчивость может привести и к новому пониманию ряда макроскопических явлений.

## 2. Механизм неустойчивости

На примере двух классических сегнетоэлектриков $NaNO_2$ и $BaTiO_3$ постараемся показать, что разделение сегнетоэлектриков на разные типы, условно называемые „порядок-беспорядок“ и „смещение“ [9], не является необходимым и эти сегнетоэлектрики качественно могут быть описаны совершенно одинаково.

Для начала рассмотрим более очевидный пример сегнетоэлектрика $NaNO_2$, переход в котором относят к типу „порядок-беспорядок“. В $NaNO_2$ есть группа атомов $NO_2$, которая может занимать в решетке два эквивалентных положения (рис. 1).

С точки зрения микроскопики система эквивалентна квантовой задаче о состояниях в двухъямном потенциале. Положение системы в минимуме одной из ям соответствует состоянию, когда два атома кислорода повернуты „вниз“, а в другой яме — „вверх“.

Тогда гамильтониан системы в пространстве этих двух состояний имеет вид:

$$H = \begin{bmatrix} \varepsilon_0 & V \\ V & \varepsilon_0 \end{bmatrix}. \qquad (1)$$

Здесь $V$ — туннельный матричный элемент перехода между этими двумя состояниями. Если в системе появилось электрическое поле, то по энергии положения группы атомов „вниз“ и „вверх“ становятся неэквивалентными из-за того, что эта группа атомов имеет ненулевой дипольный момент (см. рис. 2). Гамильтониан взаимодействия с полем $E$:

$$H_{int} = \begin{bmatrix} Ed & 0 \\ 0 & -Ed \end{bmatrix}, \qquad (2)$$

где $d$ — дипольный момент этой группы атомов.

Для гамильтонианов (1), (2) изменение энергии основного состояния при появлении постоянного поля дается обычной формулой для двух связанных состояний

$$\Delta\varepsilon = (V - \sqrt{V^2 + (Ed)^2}). \qquad (3)$$

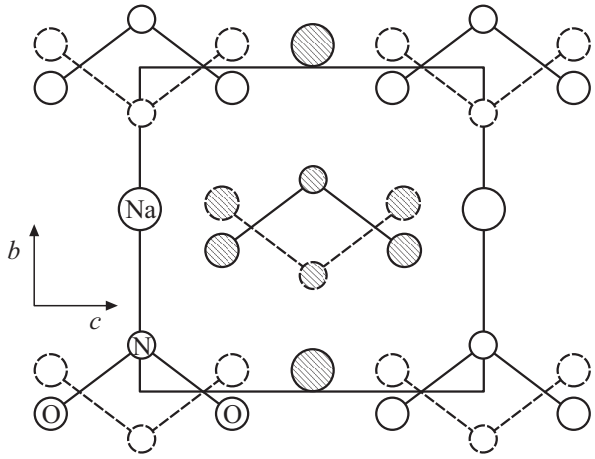



**Рис. 1.** Решетка $NaNO_2$. Группа атомов $NO_2$ может занимать два эквивалентных положения.

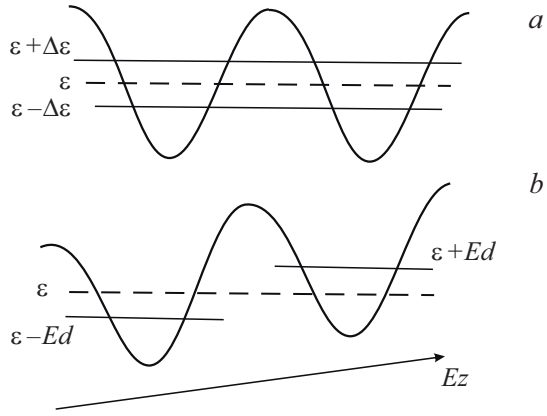



**Рис. 2.** *a* — квантовые состояния группы $NO_2$ как состояния частицы в двухямном потенциале; *b* — изменения уровней при появлении электрического поля за счет дипольного момента группы $NO_2$.

Изменение полной свободной энергии всей системы — образец плюс электрическое поле на элементарную ячейку равно:

$$\Delta F = \Delta\varepsilon + \frac{1}{8\pi} E^2 v_0, \qquad (4)$$

где $v_0$ — объем ячейки.

Свободная энергия зависит от величины поля, как от параметра. Равновесное значение поля определяется минимумом функции:

$$\Delta F(E) = \left[V - \sqrt{V^2 + (Ed)^2}\right] + \frac{1}{8\pi} E^2 v_0. \qquad (5)$$

В безразмерных переменных эта функция имеет вид:

$$\Delta F(P) = V\left[1 - \sqrt{1 + P^2} + \kappa P^2\right], \qquad (6)$$

где $P$ — безразмерная макроскопическая поляризация системы

$$P = (Ed)/V,$$

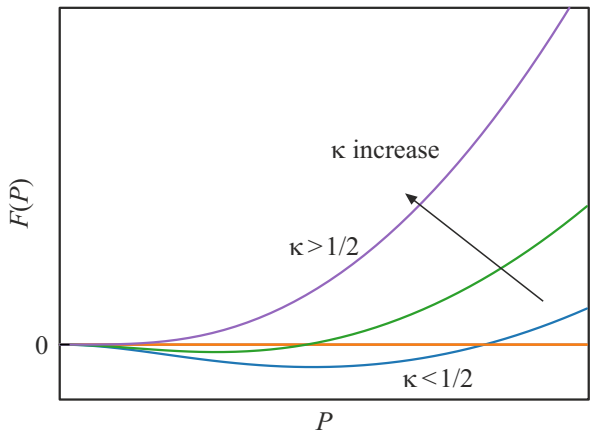



**Рис. 3.** Изменение зависимости функции $F(P)$ при изменении параметра $\kappa$.

а положение минимума функции (6) определяется одним безразмерным параметром $\kappa$:

$$\kappa = \frac{V v_0}{8\pi d^2}. \tag{7}$$

График этой функции при разных значениях $\kappa$ изображен на рис. 3.

При значениях

$$\kappa < \frac{1}{2}, \tag{8}$$

существует минимум при $P \neq 0$. При этом системе выгодно перейти в состояние с ненулевым электрическим полем в объеме. Это и есть сегнетоэлектрический переход в рамках нашего подхода, соответствующий с точки зрения электродинамики расходимости диэлектрической проницаемости симметричной прафазы в бесконечность.

Эти рассуждения аналогичны обычному подходу Гинзбурга–Ландау (ГЛ), за исключением того, что функционал свободной энергии от параметра порядка $P$ (6) не имеет вид обычного степенного функционала ГЛ. Ниже показано, что вблизи температуры перехода, где параметр порядка мал, разумеется, восстанавливается функционал ГЛ обычного вида.

## 3. Температура перехода

Что происходит с увеличением температуры можно увидеть стандартным образом, вычислив статсумму $Z$ и свободную энергию $F(T,E) = -T\ln Z$.

Для простого случая эффективного описания существенных для сегнетоэлектричества состояний $NaNO_2$ гамильтонианом (1), (2):

$$F(T,E) = \left[\varepsilon_0 - \sqrt{V^2 + (Ed)^2}\right] - T\ln\left[1 + e^{-\frac{2\sqrt{V^2+(Ed)^2}}{T}}\right] + \frac{v_0}{8\pi}E^2. \tag{9}$$

Или в приведенных переменных:

$$\Delta F(T,E)/V = (F(T,E) - F(T,0))/V$$

$$= [1 - \sqrt{1+P^2} + \kappa P^2] - \tau\ln\left[\frac{1 + e^{-\frac{\sqrt{1+P^2}}{\tau}}}{1 + e^{-\frac{1}{\tau}}}\right], \tag{10}$$

где безразмерная температура $\tau = T/2V$.

Изменение зависимости $F(P)$ от температуры показано на рис. 4.

Равновесное значение поля при заданной температуре определится из условия

$$\frac{\partial F(T,E)}{\partial E} = 0 \quad \text{или} \quad \frac{\partial F(\tau,P)}{\partial P} = 0, \tag{11}$$

что приводит к уравнению на $P(T)(E(T))$ вида

$$2\kappa = \frac{1}{\sqrt{1+P^2}}\tanh\left[\frac{\sqrt{1+P^2}}{2\tau}\right]. \tag{12}$$

При $T = 0$ это уравнение эквивалентно необходимому условию (8) на появление поляризации. С ростом температуры второй множитель в (12) всегда уменьшается как $1/\tau$ и, начиная с некоторого $\tau_c$, остается только тривиальный минимум $E = 0$.

Критическая температура $\tau_c$ соответствует исчезновению $P$, то есть, определяется из условия

$$2\kappa = \tanh\frac{1}{2\tau_c}. \tag{13}$$

За исключением случая, когда $\kappa$ близка к $1/2$, это условие дает качественную оценку

$$\tau_c \simeq 1/4\kappa \quad \text{или} \quad T_c \simeq \frac{4\pi d^2}{v_0}, \tag{14}$$

и при этом должно быть выполнено условие (8).

При учете других квантовых уровней оценка $T_c$ качественно не изменится: если расстояние до других

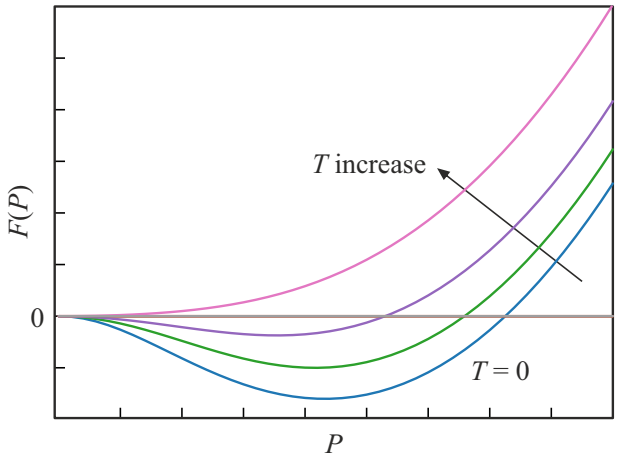



**Рис. 4.** Изменения $F(P)$ с ростом температуры.

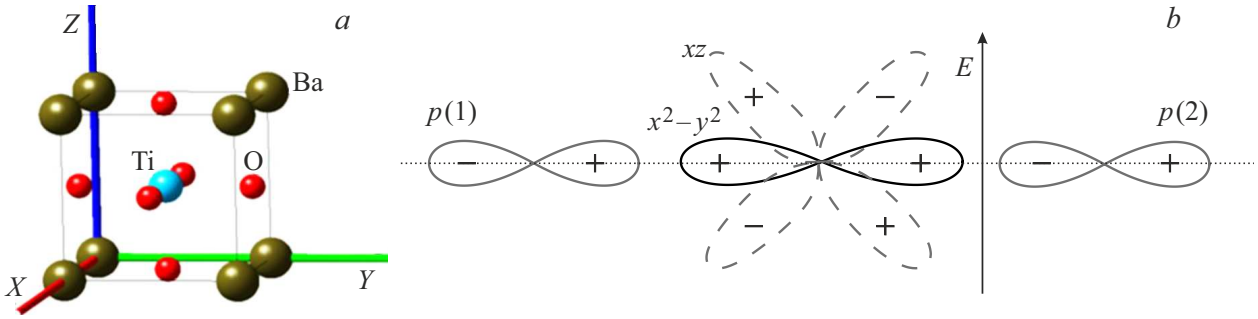



**Рис. 5.** *a* — элементарная ячейка $BaTiO_3$; *b* — упрощенное описание механизма сегнетоэлектрического перехода в $BaTiO_3$. Рассматриваются только две $p_x$ орбитали атомов кислорода, ближайших к титану, и $d_{x^2-y^2}$, $d_{xz}$ орбитали титана.

уровней больше $T_c$, их роль будет экспоненциально подавлена. При близких уровнях, как, возможно, в соединениях типа $BaTiO_3$, оценка меняется на численный коэффициент порядка 1.

Вблизи $T_c$, когда мала безразмерная поляризация $P$, можно восстановить из (10) функционал ГЛ обычного вида:

$$\Delta F(T, P)/V = a(\tau)P^2 + b(\tau_c)P^4, \qquad (15)$$

где коэффициенты имеют вид:

$$a(\tau) = \frac{1}{2\tau_c^2}\,\frac{1}{ch^2(1/\tau_c)}\,(\tau - \tau_c),$$

$$b = \frac{1-2\kappa}{8\tau_c}\left[\tau_c + \frac{1}{ch^2(1/2\tau_c)}\right]. \qquad (16)$$

Как и должно быть, коэффициент $a$ становится отрицательным ниже $T_c$, а коэффициент $b > 0$ при $\kappa < 1/2$ (8).

## 4. Титанат бария

Покажем, что для титаната бария механизм сегнетоэлектрической неустойчивости может быть качественно описан очень похожим на предыдущий случай образом, несмотря на то, что этот переход исторически называли переходом типа „смещения“. Считалось, что при сегнетоэлектрическом переходе происходит смещение атомов титана, то есть, изменение дипольного момента, что и вызывает появление поляризации.

Здесь речь пойдет только о первом (со стороны высоких температур) фазовом переходе из симметричной кубической фазы в тетрагональную. Полная картина переходов в BTO достаточно сложна, в этом соединении наблюдается три фазовых перехода с изменением структуры. Два остальных перехода ниже по температуре существенно связаны со структурными изменениями решетки, для них необходимо обсуждать другие механизмы. Все четыре фазы титаната бария много исследовались численно, начиная с одной из первых работы [10]. В настоящее время для исследования переходов между разными фазами используются гибридные подходы, в которых молекулярно динамические вычисления проводятся с помощью потенциалов, полученных из первопринципных расчетов [11,12]. Такие расчеты позволяют визуализировать смещения атомов, характерные для определенных изменений структуры решетки и подтвердить существование четырех фаз в BTO. Однако, ни эти расчеты, ни численные результаты, говорящие о неустойчивости решетки, связанной с „мягкими модами“, на наш взгляд, не объясняют в полной мере исходные физические причины этих неустойчивостей.

Некоторое смещение атомов при переходе, конечно, возникает, но в рамках рассматриваемого подхода не является первичной причиной появления поляризации.

Строение элементарной ячейки $BaTiO_3$ показано на рис. 5, *a*. Уровни $t_{2g}$ $(d_{xy}, d_{xz}, d_{zy})$ титана в октаэдрическом окружении лежат ниже, чем $e_g$ $(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$. Две орбитали $e_g$ гибридизуются с тремя $p$-орбиталями окружающих кислородов, направленными на атом титана и образуют 5 зон вблизи уровня Ферми. Орбитали $t_{2g}$ гибридизуются каждая с двумя парами соответствующих $p$-орбиталей кислородов, направленными „ортогонально“ к направлению на титан. (На рис. 5, *b* одна такая пара для орбитали $d_{xz}$ — это будут орбитали $p_z$ на ближайших по оси $X$ кислородах, и вторая пара — орбитали $p_x$ на ближайших по оси $Z$). Возникает еще три одинаковых группы из 3-х зон. Так как эти 9 зон слабо изменяются при появлении постоянного поля, то в упрощенной картине для понимания сути будем говорить про уровень $d_{xz}$, а не про „порожденные“ им зоны.

Для того набора состояний, который показан на рис. 5, *b*, состояния $d_{xz}$ в кубической прафазе не гибридизуются с соседними состояниями кислорода $p_x$ по симметрии. Однако, если приложено электрическое поле вдоль оси $z$, ситуация меняется.

В этой картине основной механизм появления сегнетоэлектричества — появление гибридизации между парами состояний $d_{xz}$, $p_x$ и $d_{yz}$, $p_y$ при наличии электрического поля вдоль оси $z$, что приводит к понижению энергии нижних уровней, занятых электронами.

Собственные энергии упрощенной кластерной модели определяются из следующего детерминанта:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_p - \varepsilon & 0 & t & p \\ 0 & \varepsilon_p - \varepsilon & -t & p \\ t & -t & \varepsilon_d - \varepsilon & 0 \\ p & p & 0 & \varepsilon_t - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \qquad (17)$$

(порядок колонок: $p_x(1)$, $p_x(2)$, $d_{x^2-y^2}$, $d_{xz}$). Уровни кислорода $\varepsilon_p$ самые глубокие, уровни $\varepsilon_t$ орбиталей $t_{2g}$ лежат ниже уровней $\varepsilon_d$ орбиталей $e_g$: $\varepsilon_p < \varepsilon_t < \varepsilon_d$. Матричный элемент перехода $t$ описывает гибридизацию орбиталей, формирующих состояния вблизи уровня Ферми в кристалле:

$$t = \langle d_{x^2-y^2} | V_{at} | p_x \rangle.$$

Уровни энергии

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{1}{2}\left[\varepsilon_d + \varepsilon_p \pm \sqrt{(\varepsilon_d - \varepsilon_p)^2 + 8t^2}\right]$$

определяют энергию этих гибридизованных состояний Ti и O, из которых в кристалле формируются валентная зона и зона проводимости.

При появлении поля состояния $d_{zx}$ и $p_x$ гибридизуются, их гибридизация описывается матричным элементом дипольного момента по $z$ между этими состояниями.

$$p = eE\langle d_{xz} | z | p_x \rangle \equiv eEd_z.$$

Теперь уровни энергии определяются уравнением:

$$(\varepsilon - \varepsilon_1)(\varepsilon - \varepsilon_2)\left[(\varepsilon_t - \varepsilon)(\varepsilon_p - \varepsilon) - 2p^2\right] = 0.$$

При появлениии поля $(p \neq 0)$ уровень кислорода $\varepsilon_p$ понижается на величину

$$\Delta_p = \frac{1}{2}\left[\sqrt{(\varepsilon_t - \varepsilon_p)^2 + 8p^2} - (\varepsilon_t - \varepsilon_p)\right], \qquad (18)$$

а уровень $d_{xz}$ титана на эту же величину повышается. Наша упрощенная модель описывает только „половину“ состояний, так как есть еще точно такие же состояния по оси $Y$. Поэтому заполнение состояний в этой модели должно соответствовать 1 электрону на $d_{xz}$ орбитали титана и 4 электронам на 2-х $p$-оболочках кислорода. Основное состояние без поля имеет энергию:

$$W_0 = 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_p + \varepsilon_t,$$

а при появлении поля становится:

$$W_E = 2\varepsilon_2 + 2(\varepsilon_p - \Delta_p) + (\varepsilon_t + \Delta_p) = W_0 - \Delta_p. \qquad (19)$$

Выигрыш в энергии удваивается при учете состояний по оси $y$:

$$\Delta F(E) = -2\Delta_p(E) + \frac{1}{8\pi} E^2 v_0. \qquad (20)$$

Учитывая явный вид $\Delta_p$ (18), в безразмерных переменных получим выражение того же вида (6), что и для нитрита натрия

$$\Delta F(E) = V\left[1 - \sqrt{1 + P^2} + \kappa P^2\right], \qquad (21)$$

только безразмерная поляризация и коэффициенты здесь равны:

$$P = \frac{2\sqrt{2}p}{(\varepsilon_t - \varepsilon_p)}, \quad V = (\varepsilon_t - \varepsilon_p),$$

$$\kappa = \frac{(\varepsilon_t - \varepsilon_p)v_0}{64\pi(ed_z)^2}. \qquad (22)$$

Так же, как для $NaNO_2$, существует минимум свободной энергии при $E \neq 0$, если выполнено условие (8): $\kappa < 1/2$.

Если происходит такой переход из кубической прафазы в состояние с $E \neq 0$, то возникает, конечно, некоторая деформация решетки и небольшое смещение атомов Ti стабилизирующие эту структуру. Но в рассматриваемом подходе смещения и деформация решетки играют вспомогательную, „ведомую“ роль, являются скорее индикатором перехода, но не причиной появления поляризации для первого перехода „собственно сегнетоэлектрического“ типа. Кажется более логичным, что само поле — то есть поляризация в прямом смысле этого слова — должно стать параметром порядка вместо смещений атомов, которые присутствуют и в любом структурном переходе, не сопровождающемся появлением сегнетоэлектричества. Ряд численных расчетов по определению устойчивости различных структур ВТО также показывает, что смещение, например, атомов титана при первом переходе очень небольшие [13].

На языке зонной картины механизм неустойчивости кубической прафазы качественно остается таким же, только вместо того, чтобы говорить о заполнении уровней рассмотренного кластера, надо говорить о заполнении зон, часть из которых сдвигается при наличии постоянного поля вдоль направления $Z$. Покажем кратко, что происходит на зонном языке. Вблизи уровня Ферми есть 2 группы зон: 5 зон происходящих из гибридизации орбиталей $d_{x^2-y^2}$ и $d_{z^2}$ с 3-мя $p$-орбиталями соседних атомов кислорода, направленных на атом титана, и 3 одинаковых по строению группы из трех зон, происходящих из гибридизации каждого из трех $t_{2g}$ состояний с четырьмя $p$-орбиталями соседей, соответствующей симметрии. (Более детально зонная структура титаната бария рассчитывалась, например, в работах [14,15]). Основные черты этих зон легко воспроизводятся в подходе сильной связи. Так, дисперсия первых пяти зон, связанных с $e_g$-орбиталями определяется следующим детерминантом ($k_{x,y,z}$ — компоненты безразмерного волнового вектора,

лежащие в интервале $[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}]$):

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_p - \varepsilon & 0 & 2it\sin k_x & 0 & 2i\,\frac{t}{\sqrt{3}}\sin k_x \\ 0 & \varepsilon_p - \varepsilon & 2it\sin k_y & 0 & -2i\,\frac{t}{\sqrt{3}}\sin k_y \\ -2it\sin k_x & -2it\sin k_y & \varepsilon_d - \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_p - \varepsilon & 4i\,\frac{t}{\sqrt{3}}\sin k_z \\ 2i\,\frac{t}{\sqrt{3}}\sin k_x & 2i\,\frac{t}{\sqrt{3}}\sin k_y & 0 & -4i\,\frac{t}{\sqrt{3}}\sin k_z & \varepsilon_d - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \qquad (23)$$

(порядок колонок: $p_x$, $p_y$, $d_{x^2-y^2}$, $p_z$, $d_{z^2}$). Для матричных элементов гибридизации в случае кубической симметрии есть соотношения:
если

$$t = \langle d_{x^2-y^2}|V_{at}|p_x\rangle,$$

то

$$\langle d_{z^2}|V_{at}|p_x\rangle = \frac{t}{\sqrt{3}}, \quad \langle d_{z^2}|V_{at}|p_z\rangle = 2\,\frac{t}{\sqrt{3}}.$$

В спектре есть одна бездисперсная зона $E_p = \varepsilon_p$ и 4 зоны с дисперсией, которые легко находятся из уравнения (23). Так, по направлению $\Gamma - X$ в зоне Бриллюэна ($k_y = k_z = 0$) имеем еще две зоны без дисперсии $E_1 = \varepsilon_p$, $E_2 = \varepsilon_d$ и 2 зоны со спектром:

$$E_{3,4}(k_x) = \left(\frac{\varepsilon_p + \varepsilon_d}{2}\right) \mp \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_d}{2}\right)^2 + \frac{16}{3}\,t^2\sin^2 k_x}. \qquad (24)$$

Точно так же можно найти спектр 9-ти состояний, происходящих из $d_{xz}$, $d_{yz}$ и $d_{xy}$ орбиталей. Это три одинаковых спектра по три зоны, законы дисперсии которых определяются таким же детерминантом, как верхний левый блок $3 \times 3$ (23) с заменой $\varepsilon_d \to \varepsilon_t$ и другим матричным элементом перекрытия $t'$. Схематично эти зоны вблизи $\Gamma$ — точки показаны на рис. 6.

При появлении электрического поля вдоль оси $Z$, как было и в простой модели, возникает еще и гибридизация состояний $d_{zx}$ с $p_x$ по оси $X$ и $d_{zy}$ с $p_y$ по оси $Y$, описывающаяся матричным элементом дипольного момента по $z$ между этими состояниями.

$$p = eE\langle d_{xz}|z|p_x\rangle = eE\langle d_{yz}|z|p_y\rangle.$$

Тогда в общем детерминанте, определяющем спектр, появляются элементы $2p\cos k_x$ и $2p\cos k_y$, связывающие нижние зоны из группы „$e_g$“ зон с 2-мя (из трех) „$t_{2g}$“ зонами, идущими от точки $\varepsilon_t$. За счет этой связи исходные зоны расщепляются так, как показано на рис. 6 пунктиром.

Напомним, что, начиная с формулы (17), уровни энергии обозначены так: $\varepsilon_p$ – атомный уровень кислорода, $\varepsilon_d$ – уровень $d_{x^2-y^2}$, $d_{z^2}$ титана и $\varepsilon_t$ – уровень $d_{xz}$, $d_{yz}$, $d_{xy}$ титана.

Так как нижние зоны полностью заполнены, а верхние — пустые, то смещение зон вниз от уровня $\varepsilon_p$

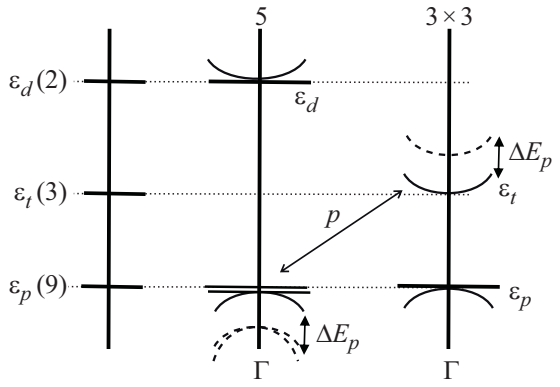



**Рис. 6.** Схема возникновения зон из исходных атомных уровней титана и кислорода в Γ точке. В скобках приведена степень вырождения каждого атомного уровня (без учета спина). Гибридизация орбиталей приводит к появлению 5 зон из $e_g$ состояний и 3-х одинаковых групп по 3 зоны из $t_{2g}$ состояний. Эти зоны показаны раздельно. При включении поля ($P$) вдоль $Z$ вниз от уровня $\varepsilon_p$ и вверх от уровня $\varepsilon_t$ отщепляется по две зоны. Величина расщепления в Γ точке дается формулой (25).

всегда приводит к уменьшению полной энергии зонных электронов. Точный ответ для этого уменьшения можно получить только суммированием по всем состояниям зоны Бриллюэна, так как понижение зонной энергии различно для разных $k$, однако в $\Gamma$ — точке ситуация очень простая (см. (23) и (24) при $k = 0$). Без поля энергии зон в $\Gamma$ — точке равны просто $\varepsilon_p$, $\varepsilon_d$ и $\varepsilon_t$, а появляющаяся из-за поля гибридизация смещает 2 зоны из нижней группы $e_g$ зон вниз и две зоны из верхней группы $t_{2g}$ зон вверх. Величина этого смещения равна:

$$\Delta E(p) = -\left(\frac{\varepsilon_t - \varepsilon_p}{2}\right) + \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_t - \varepsilon_p}{2}\right)^2 + (2p)^2}. \qquad (25)$$

С учетом спина электронов оценка понижения энергии по смещению зон в $\Gamma$ точке дает:

$$\Delta W = W_E - W_0 \simeq 4\Delta E(p). \qquad (26)$$

Мы видим, что (25) — выражение того же типа, что и (18) в кластерной модели.

Таким образом, и в упрощенной кластерной модели, и в зонной картине для титаната бария основной механизм появления сегнетоэлектричества — это появление гибридизации между парами состояний $d_{xz}$, $p_x$ и $d_{yz}$, $p_y$ при наличии электрического поля вдоль оси $z$. Эта гибридизация приводит к понижению энергии нижних заполненных зон, что оказывается „выгодно“ для системы.

Мы видим, что и в случае перехода „порядок-беспорядок“ и в случае переходов типа „смещения“ (формулы (5), (20)) зависимость свободной энергии от поля, как от параметра порядка имеет одинаковый качественный вид в безразмерных переменных, показанный на рис. 3, и эта зависимость ((6), (21)) отличается от обычного ГЛ. (Разумеется, такое буквальное совпадение происходит только в упрощенных моделях).

## 5. Роль внешнего электрического поля

Обсудим, как описанная неустойчивость может проявляться с точки зрения реальной экспериментальной ситуации. Выше речь шла, фактически, о ситуации, когда образец сегнетоэлектрика расположен между двумя пластинами металла, соединенными проволокой. При этом энергия всей системы в состоянии „прафаза сегнетоэлектрика и пластины без заряда“ оказывалась больше энергии состояния „сегнетоэлектрическая фаза образца и ненулевой заряд на пластинах“. Расширить эту идеологию на ситуацию с заданным напряжением на пластинах удобнее всего следующим образом. Представим, что параллельно с экспериментальным конденсатором, в котором находится образец, подсоединен внешний конденсатор очень большой емкости $C_0$ с заданным зарядом $Q$. Тогда изменение заряда за счет перетекания на „экспериментальный“ конденсатор небольшого заряда $\delta Q$ соответсвует изменению энергии большого конденсатора на

$$(Q-\delta Q)^2/2C_0 \simeq -\delta Q(Q/C_0) = -\delta Q U_{\text{ext}}.$$

Эту энергию надо добавить в формулы ((5), (21)). Можно считать, что переменной, от которой зависит свободная энергия всей системы, становится изменение заряда на пластинах „рабочего“ конденсатора $\delta Q$. То поле (поляризация) $E$, которое фигурировало до этого, и есть поле, создаваемое этим изменением заряда:

$$E = 4\pi\delta Q/S, \tag{27}$$

где $S$ — площадь пластин. Мы будем пользоваться прежним обозначением $E$ (и безразмерным $P$), понимая его связь с переменным зарядом (27). Теперь формулы ((5), (21)). выглядят так:

$$\Delta F(P) = V\left[1-\sqrt{1+P^2}+\kappa P^2 + PP_{\text{ext}}\right], \tag{28}$$

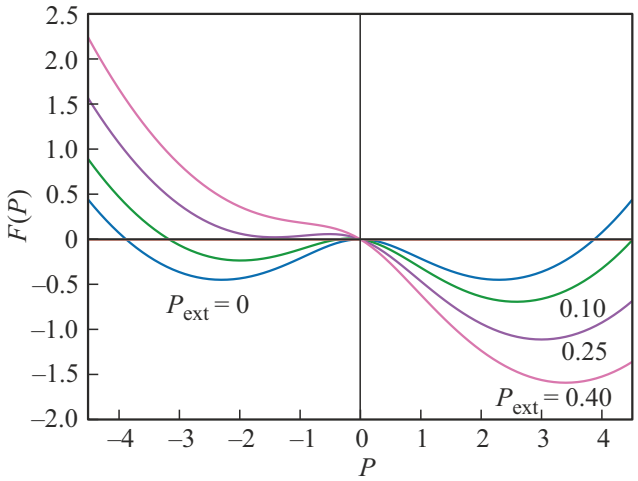



**Рис. 7.** Изменение зависимости $F(P)$ при появлении внешнего напряжения. Параметр $\kappa = 0.2$. Значения внешнего напряжения (условные единицы), входящего в формулу (29), для каждой кривой указаны на рисунке.

где $P_{\text{ext}}$ — заданная безразмерная величина внешнего потенциала, фиксированного внешним большим конденсатором. В исходных величинах

$$P_{\text{ext}} = \frac{a^3}{4\pi d}\,\frac{U_{\text{ext}}}{L}, \tag{29}$$

где $L$ — толщина образца.

На рис. 7 показано, как изменяется зависимость свободной энергии от параметра $P$ при изменении внешнего потенциала.

Если сегнетоэлектрик находился в одном из двух устойчивых положений минимума с поляризацией в определенную сторону, внешнее напряжение, добавляющее заряд „в ту же сторону“, не сильно меняет равновесное значение поля. Однако, когда внешнее напряжение стремится изменить заряд на „рабочем“ конденсаторе на противоположный, то при увеличении внешнего напряжения минимум пропадает, возникает неустойчивость и сегнетоэлектрик переходит в другое устойчивое состояние с поляризацией в противоположную сторону. Если нарисовать положение минимумов на рис. 7 как функцию внешнего напряжения, то получается петля гистерезиса, показанная на рис. 8, приводимая во всех учебниках и обзорах по сегнетоэлектрикам, и в точности соответствующая классическим экспериментальным измерениям по схеме Сойера-Тауэра [7,16].

В момент „переключения поляризации“ проходит импульс тока, переносящий заряды на „рабочем“ конденсаторе с одной обкладки на другую, если напряжение на этом конденсаторе фиксировано внешним источником. Этот эффект является также хорошо установленным экспериментальным фактом.

Наличие заряда на внешнем конденсаторе или адсорбированных из окружения ионов на поверхности сегнетоэлектрика существенно для объяснения многих

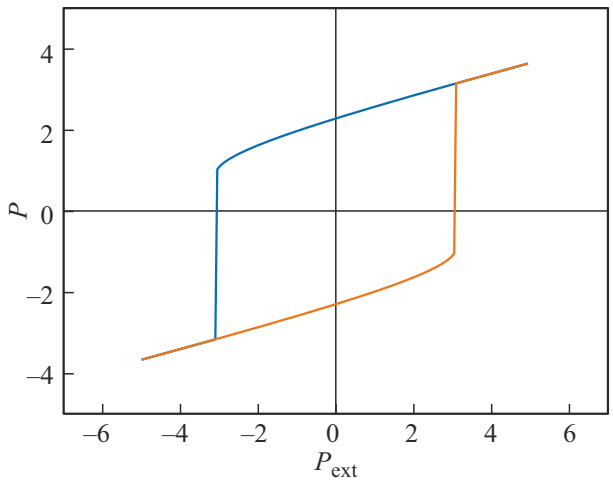



**Рис. 8.** Гистерезис на зависимости поляризации от внешнего напряжения. Параметр $\kappa = 0.2$.

макроскопических свойств, деталей процессов переключения поляризации, пределов устойчивости состояний в конкретной системе и т.д. Эти явления подробно рассматривались в недавнем обзоре [17].

## 6. Заключительные замечания

Перейдет ли симметричная прафаза в сегнетоэлектрическое состояние, зависит от величины параметра $\kappa$ (8). В случае нитрита натрия формула (7) может быть записана так:

$$\kappa = \frac{1}{8\pi\alpha^2}\,\frac{V}{V_{at}}, \tag{30}$$

где был взят объем элементарной ячейки $v_0 = a_0^3$ ($a_0$ — постоянная решетки), характерная энергия кулоновского потенциала $V_{at} = e^2/a_0$, а дипольный момент группы $NO_2$ выражен в единицах дипольного момента $ea_0$: $d = \alpha e a_0$. Видимо надо считать $\alpha \le 0.1$. По своему смыслу величина $V$ связана с энергиями, характерными для движения ионов в кристалле, а $V_{at}$ — характерные электронные энергии. Тогда $V \simeq (10^{-2}{-}10^{-3})V_{at}$. Считая $\alpha = 2 \cdot 10^{-2}$, получим $\kappa \simeq 10^2 \frac{V}{V_{at}} \simeq 1{-}0.1$, критерий может быть выполнен. Тогда температура перехода $T_c \simeq 10^{-2} V_{at}$, что примерно соответствует известной $T_c$ при разумной величине $V_{at} \simeq 4\,\text{eV}$.

Аналогично, для титаната бария (22):

$$\kappa = \frac{1}{64\pi\alpha^2}\,\frac{(\varepsilon_t - \varepsilon_p)}{V_{at}}, \tag{31}$$

здесь дипольный момент $d_z$ записан как $d_z = \alpha e a_0$. Из известных данных $\frac{(\varepsilon_t - \varepsilon_p)}{V_{at}} \le 1$, тогда при $\alpha \simeq 0.1$ может выполняться критерий сегнетоперехода.

Приведенные оценки не могут претендовать на абсолютную точность, однако, показывают, что согласие с экспериментом может быть достигнуто при разумных значениях параметров. На параметр $\kappa$ (30), (31) нет явных физических ограничений, приводящих к требованию $\kappa \gg 1$ или $\kappa \ll 1$. (Например, если бы требовалось, чтобы дипольный момент $d_z$ между соседними атомами был больше характерного внутриатомного $ea_0$, это было бы нереально). Это приводит к тому, что небольшая количественная разница в параметрах даже похожих соединений может обеспечивать появление или отсутствие сегнетоэлектричества, что и наблюдается экспериментально.

## 7. Заключение

Таким образом, впервые показано, что для описания механизма сегнетоэлектрической неустойчивости для класса собственных сегнетоэлектриков может существовать единый подход для переходов, традиционно считавшихся переходами разного типа. Подход основан на исследовании поведения свободной энергии суммарной системы — кристалл плюс электрическое поле. При этом именно собственное поле и становится параметром порядка теории. Появление минимума свободной энергии при конечном значении параметра порядка — поля и означает появление сегнетоэлектричества, что на другом языке соответствует расходимости диэлектрической проницаемости прафазы в бесконечность. Функционал свободной энергии симметричной прафазы при нулевой температуре имеет вид ((6), (21)) и отличается от классического ГЛ тем, что равновесное значение параметра порядка (поля $E$) может находиться вне области применимости только первых членов разложения свободной энергии в ряд Тейлора по степеням $E$ вблизи $E = 0$, как в обычном ГЛ. Только при температурах близких к $T_c$ разложение свободной энергии (10) в ряд Тейлора приводит к обычному виду функционала ГЛ.

### Финансирование работы

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета института. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

### Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

## Список литературы

[1] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, М. (1971) 476 с.
[2] В.Г. Вакс. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектричества. Наука, М. (1973) 328 с.
[3] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1983) 240 с.

[4] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. Гл. 2. Наука, М. (1982) 621 с.
[5] R. Resta. Ferroelectrics **136**, 51 (1992).
[6] R. Resta. Rev. Mod. Phys. **66**, 899 (1994).
[7] K. Rabe, Ch.H. Ahn, J.-M. Triscone (Eds.) Physics of ferroelectrics, Topics in applied Physics **105**. Springer, Berlin Heidelberg (2007).
[8] A.P. Levanyuk, B.A. Strukov. Encyclopedia of Condensed Matter Physics, ch. Ferroelectricity, 192–201, Elsevier (2005).
[9] Г.А. Смоленский, Н.Н. Крайник. УФН **97**, 657 (1969).
[10] W. Zong, D. Vanderbilt, K.M. Rabe. Phys. Rev. Lett. **73**, 1861 (1994).
[11] Jingtong Zhang, L. Bastogne, Xu He, Gang Tang, Yajun Zhang, P. Ghosez, Jie Wang. Phys. Rev. B **108**, 134117 (2023).
[12] L. Gigli, M. Veit, M. Kotiuga, G. Pizzi, N. Marzari, M. Ceriotti. Nature: npj computational materials **8**, 209 (2022).
[13] R.A. Evarestov, A.V. Bandura. J. Comput. Chem. **33**, 1123 (2012).
[14] S. Saha, T.P. Sinha, Abhijit Mookerjee. Phys. Rev. B **62**, 8828 (2000).
[15] D. Bagayoko, G.L. Zhao, J.D. Fan, J.T. Wang. J. Phys.: Condens. Matter **10**, 5645 (1998).
[16] M. Dawber, I. Farnan, J.F. Scott. Am. J. Phys. **71**, 819 (2003).
[17] S.V. Kalinin, Y. Kim, D.D. Fong, A.N. Morosovska. Rep. Prog. Phys. **81**, 036502 (2018).

*Редактор А.Н. Смирнов*